

⑤

Int. Cl. 2:

07 C 69/74

⑬ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 69/90

C 07 C 121/75

C 07 C 69/94

G 09 F 9/00

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 27 36 525 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 27 36 525

⑫

Aktenzeichen: P 27 36 525.9

⑬

Anmeldetag: 12. 8. 77

⑭

Offenlegungstag: 2. 3. 78

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

13. 8. 76 Großbritannien 33858-76

15. 3. 77 Großbritannien 10839-77

⑥

Bezeichnung:

Flüssigkristallmaterialien und Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen

⑦

Anmelder:

Secretary of State for Defence in Her Britannic Majesty's
Government of the United Kingdom of Great Britain and Northern
Ireland, London.

⑧

Vertreter:

Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Lamprecht, K., Dipl.-Ing.;
Beetz jun., R., Dr.-Ing.; Heidrich, U., Dipl.-Phys. Dr.jur., Rechtsanw.;
Timpe, W., Dr.-Ing.; Siegfried, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
8000 München

⑨

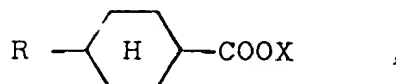
Erfinder:

Coates, David, Bishops Stortford, Hertfordshire;
Gray, George William, Cottingham; McDonnell, Damien Gerard, Hull;
Humberside (Großbritannien)

DE 27 36 525 A 1

Ansprüche

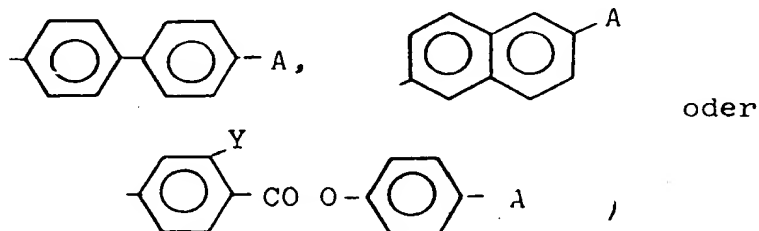
1. Trans-4-Cyclohexan-1-carbonsäureester als Flüssigkristallmaterial der allgemeinen Formel



in der bedeuten:

R eine geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe, die ein chirales Zentrum enthalten kann,
und

X



wobei A eine Cyanogruppe, eine geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe, die auch ein chirales Zentrum enthalten kann, oder eine Alkoxygruppe mit einem Alkylteil wie oben definiert
und

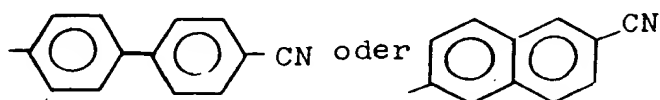
Y Halogen oder Wasserstoff bedeuten.

2. Flüssigkristallmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R und die Alkylgruppen von A jeweils bis zu

8 C-Atome enthalten.

3. Flüssigkristallmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y Chlor bedeutet.

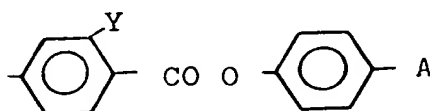
4. Flüssigkristallmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß X



bedeutet.

5. Flüssigkristallmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R eine n-Alkylgruppe mit bis zu 8 C-Atomen darstellt.

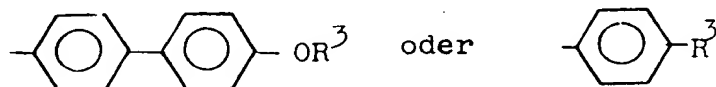
6. Flüssigkristallmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X eine Gruppe



darstellt, wobei Y Halogen oder Wasserstoff und A eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe mit einem C_1 - bis C_{10} -Alkylteil bedeuten.

7. Flüssigkristallmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Y Chlor, R eine n-Alkylgruppe mit bis zu 8 C-Atomen und A eine geradkettige Alkylgruppe oder eine geradkettige Alkoxygruppe mit jeweils bis zu 8 C-Atomen bedeuten.

8. Flüssigkristallmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X



bedeutet, wobei R^3 eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe darstellt.

9. Flüssigkristallmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß R und R^3 zugleich oder unabhängig geradkettige Alkylgruppen mit bis zu 8 C-Atomen darstellen.

10. Flüssigkristallmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder sämtliche Alkylgruppen ein chirales Zentrum aufweisen.

11. Flüssigkristallmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die das chirale Zentrum enthaltende Alkylgruppe (3)-2-Methylbutyl ist.

12. Elektrooptische Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung mit einer verdreht nematischen oder einer Phasenwechselzelle, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flüssigkristallmaterial einen Cyclohexanester nach Anspruch 4 oder 5 oder ein Gemisch oder eine Lösung dieser Cyclohexanester untereinander oder mit anderen geeigneten Flüssigkristallmaterialien enthält.

13. Elektrooptische Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung mit einer verdreht nematischen oder einer Phasenwechselzelle, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flüssigkristallmaterial einen Cyclohexandiester nach Anspruch 6 oder 7

oder ein Gemisch ^{oder eine} Lösung dieser Cyclohexandiester miteinander oder mit anderen geeigneten Flüssigkristallmaterialien mit einer relativ hohen positiven dielektrischen Anisotropie enthält.

14. Elektrooptische Anzeigevorrichtung mit einer verdrehten nematischen Zelle nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Cyclohexanester oder der bzw. die Cyclohexandiester mit einem niedrig schmelzenden Nematogen gemischt sind.

15. Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung mit einer verdrehten nematischen Zelle nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie als niedrig schmelzendes Nematogen ein 4-Alkyl-4'-cyanodiphenyl enthält.

16. Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung nach Anspruch 14 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie als niedrig schmelzendes Nematogen 4-n-Heptyl-4'-cyanodiphenyl enthält.

17. Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung mit einer Phasenwechselzelle nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Cyclohexanester oder der bzw. die Cyclohexandiester zusammen mit einem Cholesterogen eingesetzt sind.

18. Elektrooptische Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung mit einer dynamisch streuenden Zelle oder einer Zelle vom Freedericks-Typ, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flüssigkristallmaterial einen Cyclohexanmonoester nach Anspruch 8 oder 9 oder ein Gemisch ^{oder eine} Lösung dieser Cyclohexanmonoester miteinander oder mit anderen geeigneten Flüssigkristallmaterialien enthält.

19. Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung mit einer verdrillt nematischen Zelle, die als Flüssigkristallmaterial ein nematisches Gemisch mit stark positiver dielektrischer Anisotropie enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen geringen Anteil eines Flüssigkristallmaterials nach Anspruch 10 oder 11 enthält, das die Bildung umgekehrt verdrillter Bereiche verhindert.

20. Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung vom cholesterinisch-nematischen Phasenwechseltyp, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Flüssigkristallmaterial nach Anspruch 10 oder 11 enthält.

2/36525

BEETZ - LAMPRECHT - BEETZ
8000 München 22 - Steinsdorfstr. 10
TELEFON (089) 22 72 01 - 22 72 44 - 29 59 10
Telex 522 48 - Telegramm Allpatent München

- 6 -

PATENTANWÄLTE
Dipl.-Ing. K. Beetz Sen.
Dipl.-Ing. K. LAMPRECHT
Dr.-Ing. R. BEETZ Jr.
Dipl.-Phys. U. HEIDRICH
auch Rechtsanwalt
Dr.-Ing. W. TIMPE
Dipl.-Ing. J. SIEGFRIED

293-27.192P

12. August 1977

Secretary of State for Defence in Her Britannic
Majesty's Government of the United Kingdom of
Great Britain and Northern Ireland Whitehall,
London SW1, Großbritannien

Flüssigkristallmaterialien und Flüssigkristall-
Anzeigevorrichtungen

Die Erfindung betrifft Ester, die Flüssigkristall-Eigenschaften aufweisen, sowie Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen, die diese Ester enthalten.

Bestimmte organische Verbindungen können sog. flüssigkristalline Phasen bilden, die als intermediäre Phasen zwischen dem geordneten festen Zustand und dem völlig ungeordneten flüssigen Phasenzustand existieren und in denen bestimmte, über weite Bereiche hin verlaufende Ordnungsvorgänge und Ordnungszustände der entsprechenden Moleküle vorliegen.

Als die beiden Haupttypen flüssigkristalliner Phasen werden die sog. smektische Mesophase, bei der die über

293-(JX/5036/010)-FSBk

809809/0758

- 2 -
5

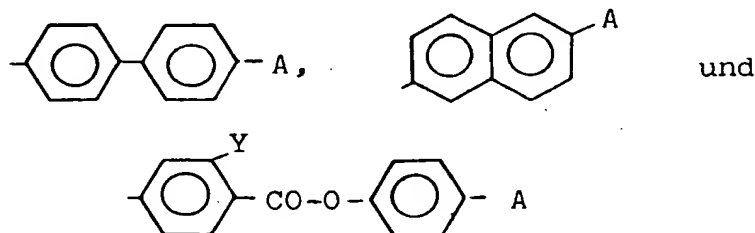
einen weiten Bereich erfolgende Ordnung der Moleküle im wesentlichen nach einem lamellaren Typ erfolgt, und die nematische Mesophase unterschieden, bei der die molekulare Ordnung im wesentlichen linear ist, d.h., bei der die Moleküle dazu neigen, sich mit ihren Längsachsen parallel zueinander anzuordnen. Zuweilen werden die sog. cholesterinischen Mesophasen als Unterklassen der nematischen Mesophasen bzw. auch als separate Mesophasen klassifiziert. Dieser letzte Typ weist eine helikale Weitbereichsordnung auf, die der linearen Ordnung der nematischen Mesophase überlagert ist.

Die Erfindung gibt ein Flüssigkristallmaterial an, das aus einem trans-4-substituierten Cyclohexan-1-carbonsäureester der allgemeinen Formel (1)



besteht, in der R eine geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe mit vorzugsweise 8 C-Atomen bedeutet, die auch ein chirales Zentrum enthalten kann,

und X ausgewählt ist unter den Gruppen



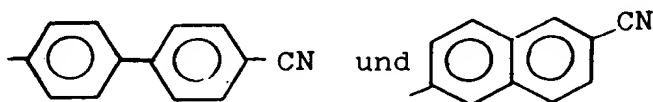
bei denen A eine Cyanogruppe, eine geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe mit vor-

zugsweise bis zu 8 C-Atomen, die auch ein chirales Zentrum enthalten kann, oder eine Alkoxygruppe bedeutet, deren Alkylgruppe wie oben definiert ist, wobei Y ein Halogen, vorzugsweise Chlor, oder Wasserstoff darstellt.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmaterialien sind in der Lage, die nematischen flüssigkristallinen Bereiche anderer Flüssigkristallmaterialien auszudehnen, ohne daß dabei eine übermäßige Steigerung der Viskosität auftritt, die normalerweise erfolgt, wenn Flüssigkristallmaterialien miteinander gemischt werden. Die oben definierten Cyclohexanester weisen sämtlich die obengenannte Eigenschaft mehr oder weniger auf, wobei die besonderen Eigenschaften bestimmter Verbindungsklassen die Art von Vorrichtung bestimmen, in denen sie am besten eingesetzt werden können.

Erfindungsgemäße Cyclohexanester, bei denen die Gruppe A eine Cyanogruppe bedeutet, weisen im allgemeinen eine hohe positive dielektrische Anisotropie auf.

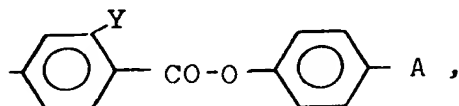
Vorteilhaft besitzen derartige Materialien die Formel (1), bei der R wie oben definiert ist und X unter



ausgewählt ist; eine gemäß einem Aspekt der Erfindung aufgebaute elektrooptische Anzeigevorrichtung mit einer nematischen Zelle oder einer Phasenwechselzelle enthält als Flüssigkristallmaterial einen wie oben definierten Cyclohexanester oder ein Gemisch ^{oder eine} Lösung dieses Materials in Verbindung mit anderen geeigneten Flüssigkristallma-

terialien. Eine verdreht nematische Zelle enthält vor-
teilhaft einen der oben definierten Cyclohexanester in
Verbindung mit einem niedrig schmelzenden Nematogen,
beispielsweise 4-n-Heptyl-4-cyanodiphenyl, oder anderen
Vertretern dieser Klasse von Cyanodiphenylverbindungen.

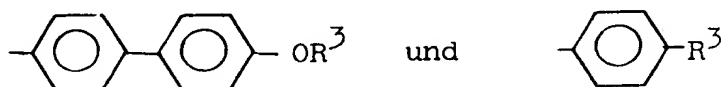
Erfindungsgemäße Cyclohexandiester der allgemeinen
Formel (1) mit R wie oben und X gleich



in der Y Halogen (vorzugsweise Chlor) oder Wasserstoff
bedeutet und A eine geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₁₀ mit
Alkylgruppe, oder eine Alkoxygruppe mit geradkettigem oder verzweigtem Alkyl
1 bis 10 und vorzugsweise bis zu 8 C-Atomen darstellt,
besitzen eine von der jeweiligen Substanz abhängende
kleine positive oder negative dielektrische Anisotropie;
nach einem zweiten Aspekt der Erfindung weisen elektro-
optische Anzeigevorrichtungen auf der Basis einer ver-
dreht nematischen Zelle oder einer Phasenwechselzelle
als Flüssigkristallmaterial einen wie oben definierten
Cyclohexandiester im Gemisch (Lösung) mit anderen geeigne-
ten Flüssigkristallmaterialien mit relativ hoher positiver
dielektrischer Anisotropie auf. Eine verdreht nematische
Zelle enthält vorzugsweise einen Cyclohexanester oder
Cyclohexandiester wie oben definiert in Verbindung mit
einem niedrig schmelzenden Nematogen wie beispielsweise
4-n-Heptyl-4-cyanodiphenyl oder anderen Vertretern dieser
Klasse von Alkylcyanodiphenylverbindungen. Darüber hinaus
können derartige Phasenwechselzellen einen Cyclohexan-
ester bzw. Cyclohexandiester wie oben definiert in Ver-
bindung mit einem Cholesterogen enthalten.

Erfindungsgemäße Cyclohexanester, bei denen die Gruppe A eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, weisen üblicherweise eine negative dielektrische Anisotropie auf.

Derartige Materialien, die hier als Cyclohexanmonoester bezeichnet sind, weisen vorteilhaft die Formel (1) auf, bei der R wie oben definiert und X unter



ausgewählt ist, wobei R^3 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen und vorzugsweise bis zu 8 C-Atomen darstellt; entsprechend einem dritten Aspekt der Erfindung enthält eine elektrooptische Anzeigevorrichtung mit einer auf der Basis dynamischer Streuung arbeitenden Zelle oder einer Zelle vom Freedericks-Typ als Flüssigkristallmaterial einen Cyclohexanmonoester wie oben definiert oder ein Gemisch oder eine Lösung dieses Materials in Verbindung mit anderen geeigneten Flüssigkristallmaterialien.

Wenn die erfindungsgemäßen Ester als Gruppe R oder A eine chirale verzweigte Alkylgruppe enthalten, ist die gebildete flüssigkristalline Phase cholesterinisch und besitzt die wohl bekannte helikale molekulare Anordnung dieser Phase. Die Steigung der cholesterinischen Helix hängt von der Art der entsprechenden Moleküle und der Stellung des chiralen Zentrums darin ab. Derartige Ester eignen sich auch zur Verwendung als Additive niederer Konzentration zu nematischen Gemischen mit stark positiver dielektrischer Anisotropie zur Verhinderung der Bildung umgekehrt ver-

drillter Bereiche in verdreht nematischen Anzeigevorrichtungen. Derartige Ester können ferner auch im Gemisch untereinander oder mit anderen geeigneten Materialien, die chiral sein können und eine flüssigkristalline Phase aufweisen können, zur Herstellung einer Lösung (vorzugsweise einer eutektischen Lösung), verwendet werden, die eine cholesterinische Phase geeigneter Steigung (Ganghöhe) aufweist und einen thermischen Bereich besitzt, der eine Verwendung in Anzeigevorrichtungen vom cholesterinisch-nematischen Phasenwechseltyp erlaubt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen beschrieben, die sich auf Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen beziehen, wobei die physikalischen Eigenschaften bestimmter erfindungsgemäßer Substanzen angegeben sind.

Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

- C = kristallin
- S_A = smektisch A
- Ch = cholesterinisch
- N = nematisch
- I = isotrope Flüssigkeit
- () = Klammern um Temperaturangaben bedeuten einen monotropen Übergang, der nicht während eines Aufheizzyklus beobachtet wird, sondern beim Abkühlen auftritt.

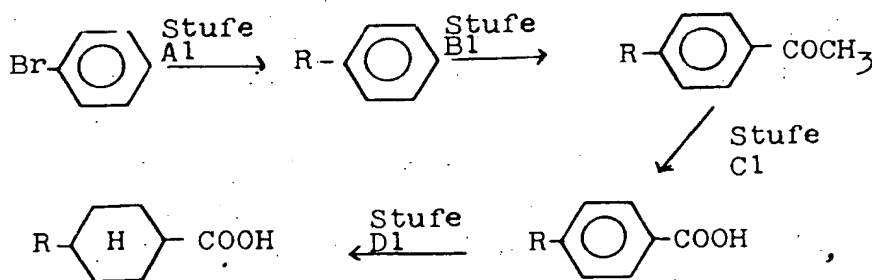
Phasenänderungen werden durch Angabe der Ausgangs- und der resultierenden Phase bezeichnet; C-S_A bedeutet beispielsweise den Phasenübergang von kristallin zu smektisch A.

Die Temperaturen sind in °C angegeben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch Veresterung bestimmter Klassen von Carbonsäuren, Phenolen und Hydroxycarbonsäuren hergestellt.

Beispiel 1

Das Beispiel bezieht sich auf die Herstellung von trans-4-Alkylcyclohexan-1-carbonsäuren auf folgendem Reaktionsweg



wobei R eine geradkettige, verzweigte oder verzweigte und chirale Alkylgruppe bedeutet.

Bestimmte Alkylbenzole, insbesondere n-Alkylbenzole, sind im Handel erhältlich; andernfalls können sie aus Brombenzol gemäß Stufe A1 hergestellt werden.

Die Herstellung von trans-4-(+)-2-(2'-Methylbutyl)-cyclohexan-1-carbonsäure aus Brombenzol aus (+)-2-Methylbutylbenzol wird im folgenden beispielhaft beschrieben.

Stufe A1: Herstellung von (+)-2-Methylbutylbenzol

Eine Lösung von Brombenzol (0,51 mol) in mit Natrium getrocknetem Diäthyläther (200 ml) wird tropfenweise zu Magnesium-Drehspänen (0,51 g-Atom) in mit Natrium getrockne-

tem Äther (50 ml) zugegeben. Anschließend wird ein Jod-Einkristall zur Initiierung der Reaktion zugesetzt, die durch Zusatz von Brombenzol in Gang gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung 1 h am Rückfluß erhitzt.

Die Lösung des Grignard-Reagens wird anschließend in einem Eisbad abgekühlt, worauf Eisen (III)-chlorid (0,0025 mol) in Äther (2 ml) zugegeben wird. Anschließend wird eine Lösung von (+)-2-Methylbutylbromid (0,54 mol) in mit Natrium getrocknetem Äther (100 ml) während 30 min zugegeben. Das Gemisch wird anschließend 48 h bei 25 °C gerührt, worauf das Gemisch in eine 20 %ige Lösung von Salzsäure in Wasser eingegossen, auf 0 °C abgekühlt und 30 min gerührt wird. Das Produkt wird in Äther extrahiert, worauf die Extrakte mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet werden. Danach wird der Äther abgedampft und der ölige Rückstand destilliert. Die bei 120 °C siedende Fraktion von (+)-2-Methylbutylbenzol wird bei einem Druck von 15 Torr gewonnen.

Stufe B1: Herstellung von 4-(+)-(2'-Methylbutyl)-acetophenon

Zerkleinertes wasserfreies Aluminiumtrichlorid (0,295 mol) wird in trockenem Schwefelkohlenstoff (80 ml) suspendiert. Acetylchlorid (0,25 mol) und in Stufe A1 hergestelltes (+)-2-Methylbutylbenzol (0,23 mol) werden in trockenem Schwefelkohlenstoff (80 ml) gelöst und zu der Suspension von Aluminiumtrichlorid unter wasserfreien Bedingungen zugesetzt. Das Gemisch wird anschließend über Nacht gerührt. Danach wird das Lösungs-

mittel aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und der viskose Rückstand auf zerstoßenes Eis gegossen und 30 min gerührt. Das Produkt wird in Äther extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wird danach im Rotationsverdampfer entfernt, wonach der ölige Rückstand destilliert wird. Das Produkt siedet bei 95°C unter einem Druck von 0,1 Torr.

Stufe C1: Herstellung von 4-(+)-(2'-Methylbutyl)-benzoesäure

Eine durch Auflösen von Brom (156 g) in einer Lösung von Natriumhydroxid (3,5 mol) in Wasser (700 ml) bei 0°C hergestellte Natriumhypobromit-Lösung wird zu einer gut gerührten Lösung von nach Stufe B1 hergestelltem 4-(+)-(2'-Methylbutyl)-acetophenon in Dioxan (500 ml) zugegeben. Während der Zugabe sowie bis 15 min danach wird die Temperatur auf 35 bis 40°C gehalten. Überschüssiges Natriumhypobromit wird durch Zusatz einer Lösung von Natriummetabisulfit zerstört. Danach wird Wasser (3,5 l) zugegeben und Bromoform aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Die Lösung wird unter Kühlen mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, wonach das ausgefällte Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Das Produkt wird aus Äthanol/Wasser kristallisiert. Es werden farblose Kristalle erhalten; F. 130°C .

Stufe D1: Herstellung von trans-4-(+)-(2'-Methylbutyl)-cyclohexan-1-carbonsäure

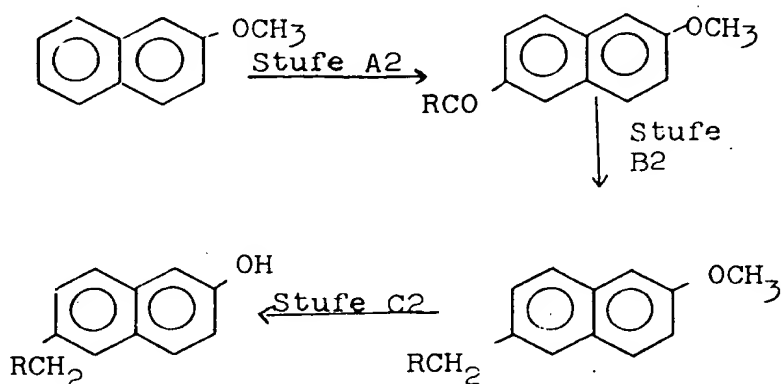
Eine Lösung von 4-(+)-(2'-Methylbutyl)-benzoesäure (0,2 mol) in einer Lösung von Natriumhydroxid (0,205 mol) in Wasser (160 ml) wird in Gegenwart von Raney-Nickel

als Katalysator (10 g) in einem Autoklaven (1 l) bei 195 °C und einem Wasserstoffdruck von 170 atm 30 h hydriert. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator abfiltriert und das Filtrat mit Äther gewaschen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und angesäuert. Die ausgefällten Säuren werden danach in Äther extrahiert und die Ätherextrakte mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird der Äther abdestilliert, worauf die Säuren in Methanol (200 ml) gelöst werden. Die Lösung wird anschließend schrittweise mit 40 g und 30 g Thioharnstoff behandelt. Nach jeder Behandlung mit Thioharnstoff wird das gebildete kristalline Material abfiltriert. Die vereinigten Kristallisate werden anschließend in einer 5 %igen Lösung (800 ml) von Kaliumhydroxid in Wasser gelöst. Die Lösung wird angesäuert, worauf die ausgefallene 4-trans-(+)-(2'-Methylbutyl)-cyclohexan-1-carbonsäure in Äther extrahiert wird. Der Ätherextrakt wird anschließend mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Danach wird der Äther abgedampft und das Produkt aus Aceton kristallisiert; F. 50,3 °C.

Andere Vertreter der obigen Klasse von Carbonsäuren können nach analoger und an sich bekannter Verfahrensweise hergestellt werden.

Beispiel 2

Herstellung von 6-Alkyl-2-naphtholen auf folgendem Reaktionsweg:



wobei R eine Alkylgruppe wie beispielsweise eine n-Alkylgruppe bedeutet.

Stufe A2: Herstellung von 6-Alkanoyl-2-methoxynaphthalinen durch Friedel-Crafts-Acylierung

Die Herstellung von 6-Alkanoyl-2-methoxynaphthalinen durch Friedel-Crafts-Acylierung kann wie folgt vorgenommen werden:

Handelsüblich erhältliches 2-Methoxynaphthalin (25,8 g; 0,15 mol) wird zu einer kalten Lösung von wasserfreiem Aluminiumtrichlorid (22 g; 0,17 mol) in trockenem Nitrobenzol (120 ml) zugesetzt. Das entsprechende Alkanoylchlorid (R-CO-Cl ; 0,17 mol) wird tropfenweise unter Rühren zu dem Gemisch zugegeben; nach vollständiger Zugabe wird das Gemisch 48 h bei Raumtemperatur stengelassen. Das dunkel gefärbte Gemisch wird anschließend auf ein Gemisch von Eis, Wasser und konzentrierter Salzsäure gegossen und 0,5 h gerührt. Danach wird die Nitrobenzolschicht abgetrennt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wird das Gemisch unter vermindertem

Druck destilliert, wobei zunächst das Nitrobenzol abgetrennt wird; das erwünschte Produkt destilliert anschließend bei etwa 180 bis 200 °C und unter einem Druck von 1 Torr. Das Produkt verfestigt sich üblicherweise beim Abkühlen.

Stufe B2: Umwandlung von 6-Alkanoyl-2-methoxynaphthalinen in 6-Alkyl-2-methoxynaphthaline

Die Umwandlung von 6-Alkanoyl-2-methoxynaphthalinen in 6-Alkyl-2-methoxynaphthaline kann nach einem von Albrecht, Gustafson und Horgan (J. Org. Chem. 37 (1972) 3355) beschriebenen Standard-Syntheseverfahren durchgeführt werden.

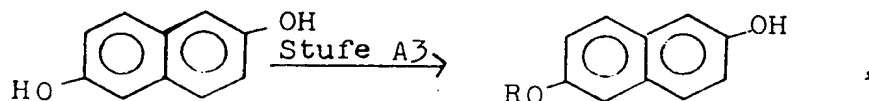
Stufe C2: Umwandlung in 6-Alkyl-2-naphtholen

Ein Gemisch von 6-Alkyl-2-methoxynaphthalin (6,5 g) in einem Gemisch von konstant siedender 46 %iger wäßriger Bromwasserstoffsäure (24 ml) und einer 45 %igen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (39 ml) wird 24 h am Rückfluß erhitzt. Darauf wird die Lösung abgekühlt, in ein großes Volumen Wasser eingegossen und das ausgefällte 6-Alkyl-2-naphthol an der Wasserstrahlpumpe abfiltriert. Das Produkt wird danach getrocknet und aus einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise wäßigem Äthanol, kristallisiert.

Beispiel 3

Herstellung von 6-Alkoxy-2-naphtholen aus handelsüblichem 2.6-Dihydroxynaphthalin

Die Herstellung von 6-Alkoxy-2-naphtholen aus handels-
üblich erhältlichem 2.6-Dihydroxynaphthalin nach folgen-
dem Reaktionsweg



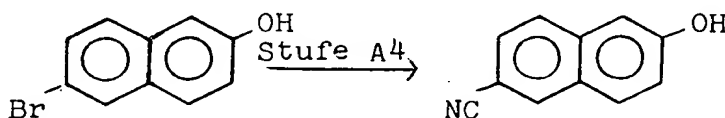
wobei R eine Alkylgruppe wie beispielsweise eine n-Alkyl-
gruppe bedeutet,

kann analog zu einem Verfahren durchgeführt werden, das
für die Monoalkylierung von p-Chinon von Neubert, Carlino,
D'Sidocky und Fishel (Liquid Crystals and ordered fluids,
Vol. 2, J.F. Johnson and R.S. Porter, eds.), Plenum
Press, NY, 1973, 303) beschrieben wurde, wobei die Reaktions-
bedingungen entsprechend angepaßt werden.

Beispiel 4

Herstellung von 6-Cyano-2-naphthol

Die Herstellung von 6-Cyano-2-naphtol erfolgt auf
folgendem Weg:



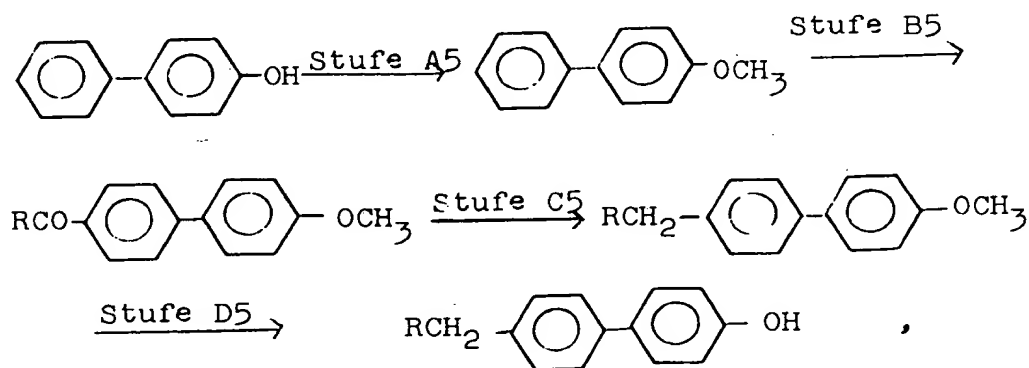
Ein Gemisch von im Handel erhältlichem 6-Brom-2-
naphthol (12,2 g), N-Methyl-2-pyrrolidon (23 ml) und
Kupfer(I)cyanid wird 2 h unter kräftigem Rühren am
Rückfluß erhitzt, wobei das Gemisch durch Verwendung von

CaCl_2 -Röhrchen vor dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit geschützt wird. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch in eine 60°C warme Lösung von Eisen(III)chlorid in Wasser (200 ml) und konzentrierter Salzsäure (8 ml) eingegossen und 20 min gerührt. Das abgekühlte Gemisch wird anschließend zweimal mit Äther (2 x 100 ml) ausgeschüttelt, worauf die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser gewaschen werden. Nach der Abtrennung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird ein blaßbrauner Feststoff erhalten, der unter Verwendung von Aktivkohle aus einem Wasser-Äthanol-Gemisch kristallisiert wird. Es werden farblose Kristalle erhalten; F. $159 - 160^\circ\text{C}$.

Beispiel 5

Herstellung von 4'-Alkyl-4-hydroxydiphenylen

Die Herstellung von 4'-Alkyl-4-hydroxydiphenylen erfolgt auf folgendem Reaktionsweg:



wobei R eine Alkylgruppe wie beispielsweise eine n-Alkylgruppe bedeutet.

Stufe A5: Herstellung von 4-Methoxydiphenyl

4-Methoxydiphenyl kann unter Verwendung von Dimethylsulfat nach dem in 'Practical Organic Chemistry', A.I. Vogel, Longmans Green and Co, London, 3. Auflage, 670, beschriebenen Standardverfahren hergestellt werden.

Stufe B5: Herstellung von 4'-Alkanoyl-4-methoxydiphenylen

Die Herstellung von 4'-Alkanoyl-4-methoxydiphenylen kann nach einem zu Stufe A2 in Beispiel 2 analogen Verfahren mit dem Unterschied hergestellt werden, daß die Reaktionsdauer anstelle von 48 h auf 24 h verringert und das Produkt durch Wasserdampfdestillation des Nitrobenzols isoliert wird. Der feste Rückstand wird anschließend aus Methanol oder Äthanol kristallisiert.

Stufe C5: Umwandlung von 4'-Alkanoyl-4-methoxydiphenylen in 4'-Alkyl-4-methoxydiphenyle

Die Umwandlung von 4'-Alkanoyl-4-methoxydiphenylen in 4'-Alkyl-4-methoxydiphenyle kann nach dem von Albrecht, Gustafson and Horgan, J. Org. Chem. 37 (1972) 3355, beschriebenen Standardverfahren (vgl. Stufe B2 in Beispiel 2) hergestellt werden.

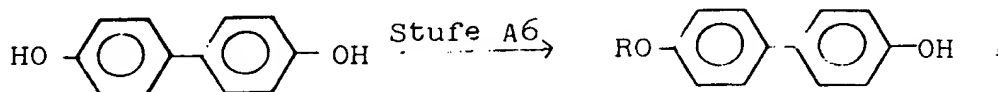
Stufe D5: Umwandlung von 4'-Alkyl-4-hydroxydiphenylen

Die Umwandlung von 4'-Alkyl-4-hydroxydiphenylen kann nach einem zu Stufe B2 von Beispiel 2 analogen Verfahren durchgeführt werden.

Beispiel 6

Herstellung von 4'-Alkoxy-4-hydroxydiphenylen

Die Herstellung von 4'-Alkoxy-4-hydroxydiphenylen aus handelsüblichen 4,4'-Dihydroxydiphenylen nach folgendem Reaktionsweg



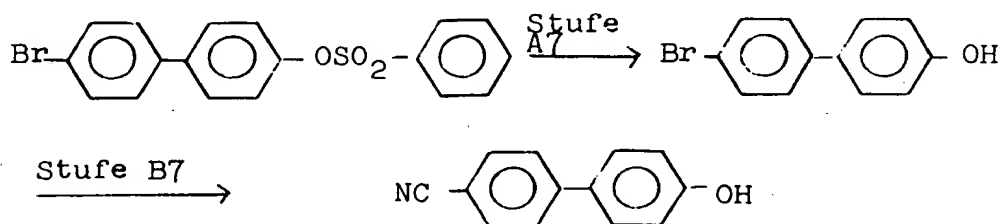
wobei R eine Alkylgruppe wie beispielsweise eine n-Alkylgruppe bedeutet,

kann analog zu einem Verfahren durchgeführt werden, das zur Monoalkylierung von p-Chinon herangezogen wurde (vgl. Neubert, Carlino, D'Sodocky and Fishel, 'Liquid Crystals and Ordered Fluids', Vol. 2, J.F. Johnson and R.S. Porter e.d.s., Plenum Press, NY, 1973, 303), wobei die Reaktionsbedingungen entsprechend angepaßt werden. Das Produkt wird aus einem Lösungsmittel wie Äthanol kristallisiert, worauf farblose Kristalle erhalten werden (vgl. obiges Beispiel 3).

Beispiel 7

Herstellung von 4'-Cyano-4-hydroxydiphenylen

Die Herstellung von 4'-Cyano-4-hydroxydiphenylen erfolgt nach folgendem Reaktionsweg:



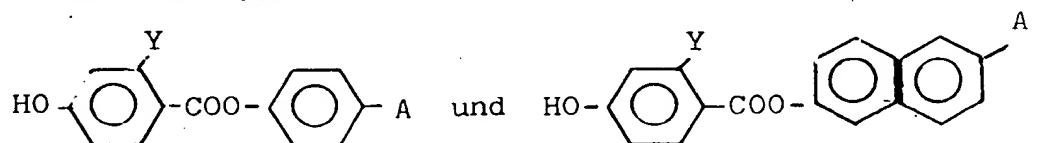
Handelsübliches 4'-Brom-4-benzolsulfonyloxydiphenyl wird nach einem üblichen Verfahren in einem Gemisch von Wasser und Dioxan als Lösungsmittel hydrolysiert. Durch Kristallisation des Produkts aus Äthanol werden farblose Kristalle erhalten; F. 166 °C.

Stufe B7: Umwandlung in 4'-Cyano-4-hydroxydiphenyl

Die Umwandlung in 4'-Cyano-4-hydroxydiphenyl kann nach einer zu Stufe A4 von Beispiel 4 analogen Verfahrungsweise durchgeführt werden. Das Produkt wird aus einem Wasser-Äthanol-Gemisch kristallisiert. Es werden blaßbraune Nadeln erhalten; F. 198 °C.

Beispiel 8

Das Beispiel betrifft die Herstellung von Hydroxyestern des Typs

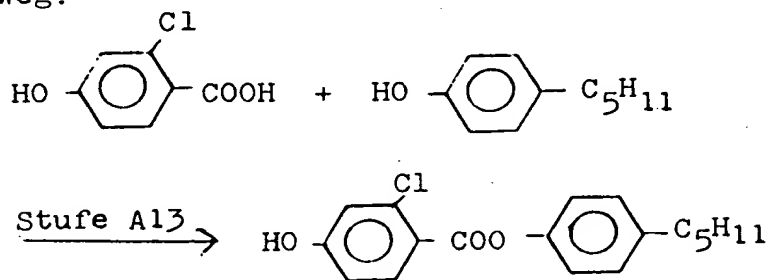


wobei Y Halogen (vorzugsweise Chlor) oder Wasserstoff und A Alkyl, Alkoxy oder Cyano bedeuten, die zur Herstellung bestimmter erfindungsgemäßer Verbindungen als Zwischenprodukte erforderlich sind.

Das allgemeine Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen umfaßt die Veresterung von 2-Chlor-4-hydroxybenzoesäure oder 4-Hydroxybenzoesäure mit den entsprechenden 4-substituierten Phenolen oder 6-substituierten 2-Naphtholen, wobei die Herstellung der letzteren in den vorstehenden Beispielen 3 bis 7 beschrieben ist.

Von den zur Herstellung der obigen Hydroxyester erforderlichen Ausgangsmaterialien ist 4-Cyanophenol im Handel erhältlich; 2-Chlor-4-hydroxybenzoesäure ist ebenfalls handelsüblich; 4-Alkylphenole sind teils im Handel erhältlich oder können nach zur Herstellung von 4-Alkylanilinen beschriebenen herkömmlichen Verfahren (vgl. Van der Veen, de Jeu, Grobben and Boven, Mol. Cryst, Liq. Cryst. 17 (1972) 291) hergestellt werden, wonach die Amine diazotiert und die Diazoniumsulfate hydrolysiert werden; 4-Alkoxyphenole können durch Monoalkylierung von p-Chinon nach dem Verfahren von Neubert, Carlino, D'Sidocky and Fishel, Liquid Crystals and Ordered Fluids, Vol. 2 (J.F. Johnson and R.S. Porter eds., Plenum Press, NY, 1973, 303) hergestellt werden (vgl. Beispiele 3 und 6).

Die Herstellung von 4-n-Pentyl-2-chlor-4-(6'-n-pentyl-2'-naphthoxy)-benzoat auf folgendem Reaktionsweg:



wird hierfür als repräsentatives Verfahren beschrieben, wobei jeder der Reaktanten durch entsprechend äquivalente, oben beschriebene Substanzen ersetzt werden kann.

Stufe A8: Herstellung von 4-n-Pentyl-2-chlor-4-hydroxybenzoat

Die Herstellung von 4-n-Pentyl-2-chlor-4-hydroxybenzoat entspricht einer üblichen Veresterung, die nach dem von

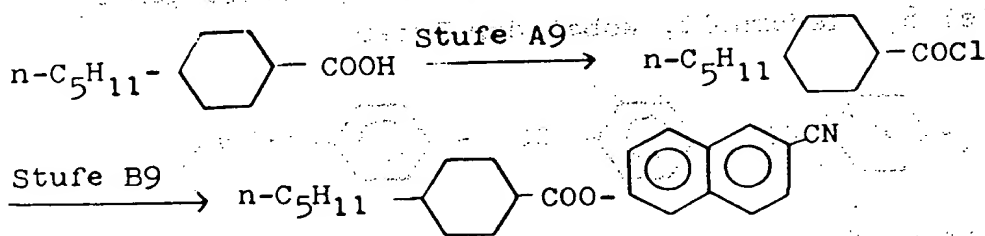
Lowrance, Tetrahedron Letters 1971, 3453, beschriebenen Verfahren durchgeführt werden kann, bei dem die Reaktanten (2-Chlor-4-hydroxybenzoesäure und 4-n-Pentylphenol in äquimolaren Mengen) in Toluol gelöst und in einem Dean-Stark-Gerät zusammen mit Schwefelsäure und Borsäure als Katalysatoren erhitzt werden. Anschließend wird das erhaltene Produkt aus Äthanol kristallisiert; F. 150 - 151 °C.

Beispiel 9

Herstellung von erfindungsgemäßen Flüssigkristall-Estern;

Herstellung von 6-Cyano-2-naphthyl-trans-4-n-pentylcyclohexan-1-carboxylat

Die Herstellung von 6-Cyano-2-naphthyl-trans-4-n-pentylcyclohexan-1-carboxylat erfolgt auf folgendem Reaktionsweg:

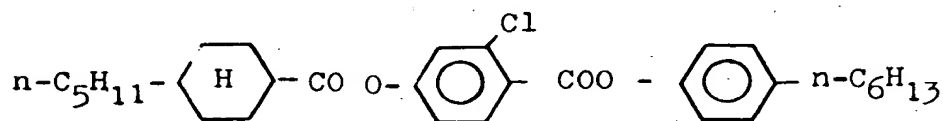


Trans-4-n-Pentylcyclohexan-1-carbonsäurechlorid wird (vgl. Stufe A9) nach dem üblichen Verfahren durch zweistündiges Erwärmen einer Lösung von trans-4-n-Pentylcyclohexan-1-carbonsäure (0,01 mol) in überschüssigem Thionylchlorid hergestellt. Nach Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids wird ein Rückstand des Säurechlorids erhalten, der mit trockenem Pyridin (40 ml) gemischt und

auf 0 bis 5 °C abgekühlt wird. Danach wird wie in Beispiel 4 hergestelltes 6-Cyano-2-naphthol (0,012 mol) zugesetzt und die Lösung 20 h bei Raumtemperatur gerührt; während dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch durch Calciumchloridröhrchen vor dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit geschützt. Das Pyridin wird anschließend am Rotationsverdampfer abgetrennt. Der zurückbleibende Feststoff wird durch Säulenchromatographie an Silikagel unter Verwendung von Chloroform oder einem Chloroform-Hexan-Gemisch (2:1) als Elutionsmittel gereinigt. Der gereinigte Ester wird isoliert und aus Hexan oder Methanol kristallisiert, bis konstante Übergangstemperaturen erhalten werden:

Übergang Kristallin-nematischer Flüssigkristall (C-N): 86,5 °C
 Übergang nematischer Flüssigkristall-isotrope Flüssigkeit (N-I): 168,3 °C.

Das vorstehende Verfahren wurde unter Einsatz von 4-n-Hexyl-2-chlor-4-hydroxybenzoat (hergestellt gemäß Beispiel 8) wiederholt, wobei der Ester



erhalten wurde.

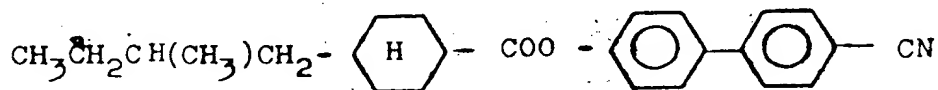
Physikalische Eigenschaften:

C-N: 48 °C Übergangstemperaturen:

N-I: 131 °C (vgl. Tabelle 3).

In ähnlicher Weise wurde unter Verwendung von trans-4-(2-Methylbutyl)-cyclohexan-1-carbonsäure (d1

ein chirales Zentrum in der Alkyl-Seitenkette aufweist) als Ausgangsmaterial in Stufe A9 und unter Einsatz von 4'-Cyano-4-hydroxydiphenyl (hergestellt in Beispiel 7) in Stufe B9 verfahren, wobei der Ester



erhalten wurde.

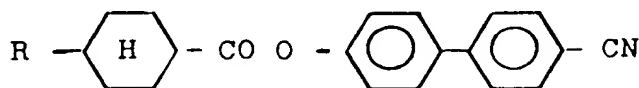
Physikalische Eigenschaften:

Übergangstemperatur C-S _A :	77,6 °C
S _A -Ch :	138 °C
Ch-I	190,4 °C.

Beispiel 10

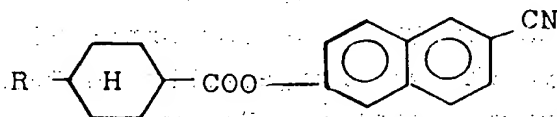
Es wurden weitere erfindungsgemäße Verbindungen nach den oben angegebenen Syntheseverfahren hergestellt; die Formeln sowie zugehörigen physikalischen Eigenschaften sind in den nachstehenden Tabellen 1 bis 6 angegeben.

Tabelle 1



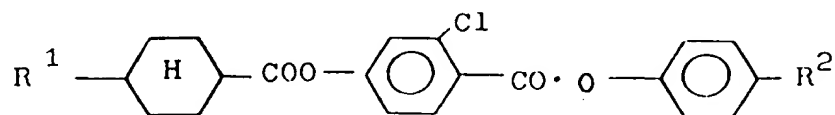
R	C-S _A /N	S _A -N	N-I
CH ₃ -	102		213.3
C ₂ H ₅ -	84.4	-	229.8
n-C ₃ H ₇ -	94.3	-	248.6
n-C ₄ H ₉ -	79.8	-	241.9
n-C ₅ H ₁₁ -	85.2	-	240.8
n-C ₆ H ₁₃ -	83.6	143.2	226.7
n-C ₇ H ₁₅ -	91.2	179.0	227.5

Tabelle 2



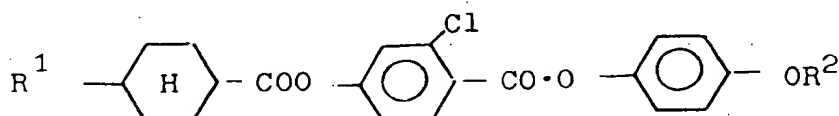
R	C-S _A /N	S _A -N	N-I
CH ₃ -	113.5	-	118.6
C ₂ H ₅ -	76.0	-	144.3
n-C ₃ H ₇ -	106.2	-	172.6
n-C ₄ H ₉ -	85.0	-	166.8
n-C ₅ H ₁₁ -	86.0	-	168.0
n-C ₆ H ₁₃ -	72.6	-	160.5
n-C ₇ H ₁₅ -	80.0	106.0	161.0

Tabelle 3



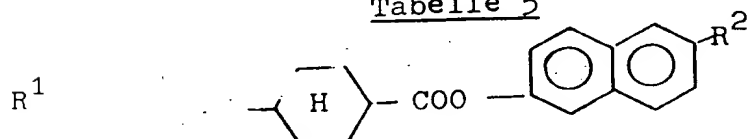
R^1	R^2	$C-S_A/N$	S_A-N	$N-I$
C_2H_5-	$n-C_3H_7-$	45.6	-	123.1
C_2H_5-	$n-C_4H_9-$	58.3	-	112.5
C_2H_5-	$n-C_5H_{11}-$	50.5	-	116.5
$n-C_3H_7-$	$n-C_3H_7-$	49.0	-	144.8
$n-C_3H_7-$	$n-C_4H_9-$	43.2	-	134.7
$n-C_3H_7-$	$n-C_5H_{11}-$	52.0	-	139.8
$n-C_3H_7-$	$n-C_6H_{13}-$	48.1	-	130.7
$n-C_4H_9-$	$n-C_3H_7-$	58.0	-	143.0
$n-C_4H_9-$	$n-C_4H_9-$	62.4	-	131.9
$n-C_4H_9-$	$n-C_5H_{11}-$	55.0	-	134.1
$n-C_4H_9-$	$n-C_6H_{13}-$	56.3	-	126.7
$n-C_5H_{11}-$	$n-C_3H_7-$	50.0	-	145.2
$n-C_5H_{11}-$	$n-C_4H_9-$	55.2	(45.0)	133.2
$n-C_5H_{11}-$	$n-C_5H_{11}-$	52.1	(30.0)	136.4
$n-C_5H_{11}-$	$n-C_6H_{13}-$	48	53.5	131.0
$n-C_6H_{13}-$	$n-C_6H_{13}-$	56.5	78.7	126.5

Tabelle 4



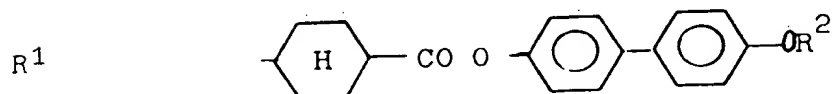
R^1	R^2	C-N	N-I
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	51.0	163.5
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-}$	58.0	146.4
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-}$	52.0	165.0
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-}$	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-}$	51.0	147.8

Tabelle 5



R^1	R^2	C-S _A /N	S _A -N	N-I
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-}$	66.7	-	112.0
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-}$	62.0	(61.2)	117.6
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{-}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{-}$	71.3	100.6	111.3

Tabelle 6



R^1	R^2	C-N	N-I
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	120.0	219.0